



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Simulación del campo electromagnético generado sobre sustratos SERS basados en microestructuras recubiertas con metales usando el método computacional FDTD.

Simulation of the electromagnetic field generated on SERS substrates consisting of microstructures coated with metals using the FDTD method.

Autor

Lucía Marín Blasco

Directores

Reyes Mallada Viana
Marta Lafuente Adiego

Grado en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
Curso 2020/2021

Agradecimientos

En primer lugar, dar las gracias a Marta y Reyes por la oportunidad, los conocimientos y los ánimos para llevar a cabo este trabajo y con ello finalizar esta etapa tan importante.

En segundo lugar, a mi familia, y en especial a mis padres, por el enorme apoyo que me han brindado y por tener siempre confianza en mí.

Y, por último, a las personas que empezaron siendo mis compañeras de clase y se han convertido en amigas, juntas hemos compartido los que han sido hasta ahora los mejores años de nuestra vida.

Gracias de corazón.

RESUMEN

Este trabajo estudia la amplificación del campo electromagnético que se produce sobre sustratos SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) basados en microestructuras piramidales recubiertas de metal (Au, Ag y Cu) al incidir en ellas un haz de luz monocromático, proceso conocido como efecto SERS. Este estudio se realizará utilizando el método computacional FDTD (*Finite-Difference Time-Domain*) y el software comercial Lumerical (Lumerical Solutions Inc. Ansys). Para ello se simulará una micro-pirámide de PMMA (polimetilmetacrilato) recubierta por un metal que se irá variando, al igual que se modificarán sus dimensiones: tamaño de base y grosor de la capa de metal. Finalmente se analizarán los resultados obtenidos para concluir qué material y que dimensiones proporcionan la máxima amplificación del campo electromagnético, y, por tanto, de la señal SERS.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Espectroscopía Raman-SERS	1
1.2	Tipos de sustratos SERS	4
1.3	Método computacional FDTD	7
1.4	Objetivo y alcance	8
2.	SISTEMA EXPERIMENTAL.....	9
3.	RESULTADOS.....	12
3.1	Optimización del mallado.....	12
3.2	Optimización de la visualización de los resultados.....	13
3.3	Optimización de la longitud de la base del recubrimiento.....	16
3.3	Optimización del espesor del recubrimiento.	20
3.4	Optimización del metal plasmónico.....	22
4	CONCLUSIONES	24
5	BIBLIOGRAFÍA.....	25

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo de fin de grado forma parte del proyecto europeo “*Advanced Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) based technologies for gas and liquids sensing in the area of chemical protection*” (ref. H2020 n°GA 883390), que se realiza en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), instituto mixto Universidad de Zaragoza-CSIC.

Los compuestos organofosforados fueron sintetizados por primera vez en la década de 1930, y desde entonces han sido utilizados como agentes neurotóxicos en guerras, la guerra del Golfo Pérsico en 1991 [1], y en ataques terroristas [2], como por ejemplo en Matsumoto en 1994 o en Tokio en 1995 [3]. Así pues, el desarrollo de sensores para la detección e identificación de estos compuestos es crucial para garantizar la seguridad ciudadana.

Los métodos de detección de compuestos organofosforados más utilizados hasta el momento son la cromatografía de gases (GC, *gas chromatography*) [4] y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, *high-performance liquid chromatography*) [5]; ambas pueden usarse junto con la espectrometría de masas (MS, *mass spectroscopy*) formando las técnicas GC-MS [6] y HPLC-MS [7]. Estos métodos cromatográficos proporcionan un alto rendimiento de detección, pero pueden sufrir desviaciones en el tiempo, picos de extracción inexactos y tienen un alto coste [8]. La espectroscopía Raman-SERS, en cambio, es una técnica de detección muy usada en el campo de la alimentación, la biología y la seguridad ambiental por su alta sensibilidad, puesto que proporciona la huella espectral de las moléculas analizadas; su velocidad de detección y por no ser destructiva [9][10].

1.1 Espectroscopía Raman-SERS

La espectroscopía Raman, se basa en el efecto Raman, es decir, en el estudio de la luz dispersada de manera inelástica por una molécula tras incidir sobre ella un haz de luz monocromático (Figura 1). Al incidir la luz sobre la molécula pueden ocurrir tres tipos de dispersión. La más común, la dispersión de Rayleigh, es una dispersión inelástica en la que la energía de la molécula no

cambia. Las dispersiones Raman, son inelásticas y hay involucrado una transferencia de energía, la dispersión Stokes ocurre si la molécula obtiene energía del fotón y la Anti-Stokes si la molécula pierde energía. Y aunque la espectroscopía Raman permite la identificación de moléculas, también posee una baja sensibilidad, lo que supone una limitación en el campo del análisis químico [11].

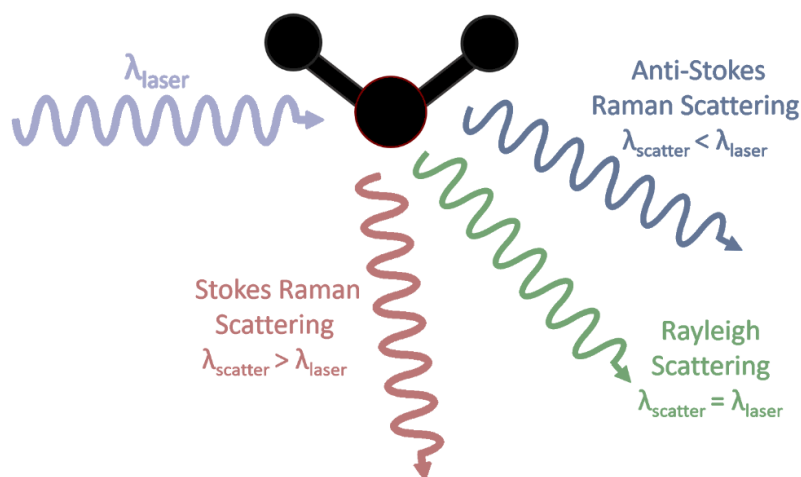


Figura 1. Tipos de dispersión de la radiación electromagnética tras la interacción con la materia: dispersión elástica o dispersión Rayleigh (verde) y dispersión inelástica: Raman Stokes (rojo) y Raman anti-stokes (azul).
Adaptada de [12].

Fleischmann descubrió en 1974 la espectroscopía Raman intensificada por superficie (SERS), la cual amplifica la señal de la dispersión Raman produciendo un aumento de la sensibilidad de la técnica [13][14]. El efecto SERS, por tanto, es una técnica de detección en la que la dispersión inelástica de la luz sobre superficies metálicas aumenta hasta factores alrededor de 10^{10} respecto a la señal Raman [15][16].

La amplificación de la señal SERS se produce por la combinación de un mecanismo electromagnético (EM, *electromagnetic mechanism*) y un mecanismo químico (CM, *chemical mechanism*), siendo el primero el predominante. El mecanismo electromagnético contribuye al factor de aumento en un rango de 10^3 - 10^8 , mientras que el químico lo hace hasta un factor de 10^2 .

El CM (Figura 2) consiste principalmente en la transferencia de carga entre la molécula absorbida sobre la superficie metálica y la propia superficie metálica.

Al incidir la luz, los electrones se transfieren desde un nivel de llenado del metal, llamado nivel de Fermi, hacia el orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de la molécula, o desde el orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) de la molécula hacia el nivel de Fermi desocupado del metal [17][18].

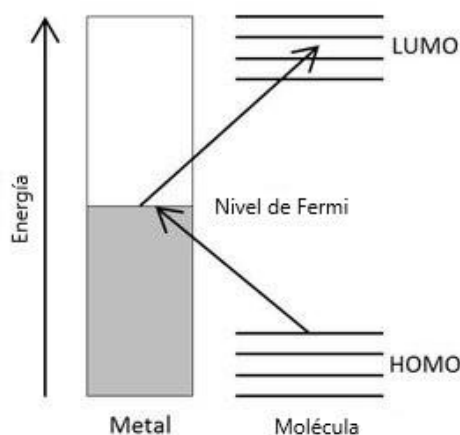


Figura 2. Ilustración del mecanismo químico (CM). Adaptada de [18]

El mecanismo EM, en el cual se centra este trabajo, se debe a la excitación de los plasmones de superficie (SP, *surface plasmon*) sobre las estructuras metálicas cuando incide sobre ellos un haz de luz.

El SP se considera una onda electromagnética propagada a lo largo de la interfase entre el dieléctrico y el metal provocada por un haz de luz incidente que hace oscilar los electrones libres del metal (Figura 3) [13]. El SPR (*Surface plasmon resonance*) es un fenómeno que ocurre cuando la frecuencia de la luz incidente y la frecuencia de resonancia de los electrones de conducción del metal coinciden. Tras incidir la luz en estas condiciones, los electrones libres de la superficie metálica oscilan y generan la onda plasmónica de superficie. La longitud de onda de excitación necesaria para provocar esta resonancia depende de la naturaleza, tamaño y geometría del metal y el entorno químico en el que se encuentra [19].

Dependiendo del mecanismo de excitación y del tamaño de la estructura plasmónica los plasmones de superficie se pueden clasificar en dos grupos. Los plasmones de superficie localizada (LSP, *localized surface plasmon*) (Figura 3a) son específicos de las nanopartículas metálicas y se producen dentro de la propia nanopartícula [20]; la resonancia se produce por la oscilación colectiva

localizada de los electrones de conducción en la nanopartícula [21]. Sin embargo, sobre capas metálicas finas y planas y sobre microestructuras metalizadas se producen los modos plasmónicos propagantes de superficie (SPP, *surface plasmon polariton*) (Figura 2b); en este grupo las ondas superficiales electromagnéticas se propagan en la interfaz metal-dieléctrico [22].

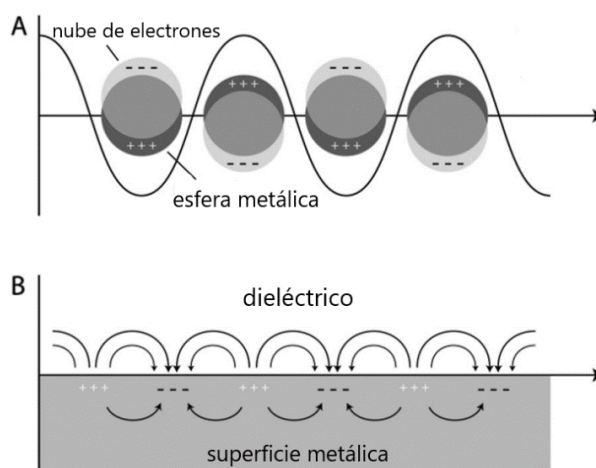


Figura 3. Representación de los plasmones de superficie: (a) LSP, localizados en la en la superficie de una nanopartícula, y (b) modos SPP en la interfase metal-dieléctrico. Adaptada de [23].

1.2 Tipos de sustratos SERS

La amplificación de la señal SERS depende de varios factores, entre los que se encuentran la geometría, el tamaño, el estado de agregación y la composición del metal plasmónico. Los materiales más comúnmente empleados en SERS son los metales nobles, pero también se han realizado estudios con otros materiales como los semiconductores y de transición, así como la combinación de distintos materiales [24]. El oro (Au), plata (Ag) y cobre (Cu) son los más utilizados ya que producen la mayor amplificación de señal SERS gracias a sus propiedades ópticas. Debido a la gran cantidad de electrones libres que poseen los metales nobles y a su fuerte absorción óptica, la parte real de su constante dieléctrica (ϵ) en la región del visible es negativa; y este valor es el responsable de los plasmones de resonancia [25]. Las resonancias de plasmón dependen a su vez del índice de refracción (n), el cual es menor que 1 para el oro, plata y cobre mientras que para el resto de materiales es mayor o igual [26]. Entre estos

tres metales plasmónicos, el oro y la plata son más utilizados ya que son relativamente inertes químicamente [27], mientras que el cobre aunque es más reactivo, también es el más económico [28].

La morfología de la estructura metálica también juega un papel importante, la introducción de anisotropía, la formación de ángulos pequeños y la existencia de vértices agudos es beneficiosa para la amplificación SERS. Las puntas afiladas, bordes y esquinas, como en geometrías de estrella, cubo y pirámide, generan los llamados puntos calientes (*hot spots*), regiones en las que hay un mayor confinamiento del campo electromagnético, y, por lo tanto, una mayor amplificación de la dispersión Raman [29].

Para la fabricación de las estructuras metálicas, sustratos SERS, existen dos metodologías: la metodología “*bottom-up*” (Figura 4a) basada en métodos químicos, y la “*top-down*” (Figura 4b) basada en métodos físicos. La primera, basa en el ensamblaje de suspensiones de nanopartículas sobre una superficie, y se puede utilizar en tres formatos, como solución que contiene la nanopartícula y el analito, como nanopartícula depositada sobre un sustrato rígido, o como nanopartícula depositada sobre un sustrato flexible [24][30]. La metodología “*top-down*” en cambio, también se utiliza para la fabricación en microescala y consiste en la reducción de un material de tamaño macroscópico hasta formar el material nano- o micro-estructurado deseado. Los métodos físicos incluyen métodos litográficos como la litografía por haz de electrones (EBL, *electron beam lithography*) o la litografía enfocada por haz de iones (FIB, *focus ion-beam lithography*), entre otros [24].

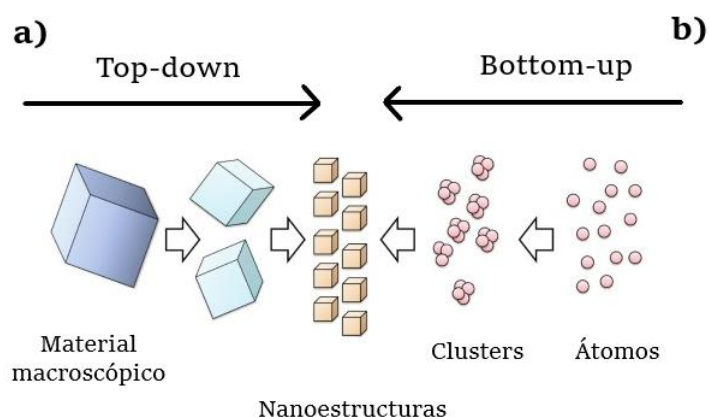


Figura 4. Ilustración de las metodologías de fabricación de sustratos SERS: (a) “*Top-down*” y (b) “*Bottom-up*”. Adaptada de [31].

Las microestructuras estudiadas en este trabajo serán fabricadas mediante el método “Thermal nanoimprint lithography” (T-NIL), una técnica frecuentemente usada para la fabricación de nano- y micro-estructuras por su alto rendimiento, alta resolución y bajo coste. Este método consiste en presionar una capa de polímero blando sobre un molde con la matriz de las estructuras a fabricar; al aplicar calor y presión el polímero se sella y posteriormente se enfría, al solidificarse éste, se separa del molde y se obtiene la matriz de estructuras sellada en el polímero [32].

La metodología “*bottom-up*” se caracteriza por más ser simple, rápida y tener un alto rendimiento pero baja reproducibilidad a nivel de la nanoescala, mientras que la “*top-down*” consume más tiempo, es más costosa y difícil de mejorar, pero tiene la ventaja de poseer una alta reproducibilidad [24] [30]. En literatura se ha demostrado que las micro-estructuras pueden utilizarse como sustratos SERS obteniéndose amplificaciones de la señal (EF) de hasta 10^9 y límites de detección de hasta 10^{-18} M con una alta homogeneidad y uniformidad de la señal [33]–[36]. Ejemplos de este tipo de sustratos SERS están reunidos en la Tabla 1 con sus respectivas ilustraciones en la Figura 5:

Tabla 1. Ejemplos de sustratos SERS basados en micro-estructuras. Ordenados de mayor a menor EF.

Morfología de la estructura	Tamaño	Metal	EF experimental	Referencia
Aguja en forma de cono	Altura: 14,5 μm Diámetro base: 1 μm	Oro	10^9	[36]
Nano-cuencos sobre micro-conos, forma de ojo compuesto	Altura: 3 μm Base: 2 μm	Plata	$2,47 \times 10^8$	[34]
Pirámide	Altura: 3,7 μm y 7,7 μm Base: 5 μm	Plata	$1,3 \times 10^5$ y $6,4 \times 10^5$	[35]
Flor	Diámetro base: 1 μm -1,5 μm	Oro	No medido	[33]

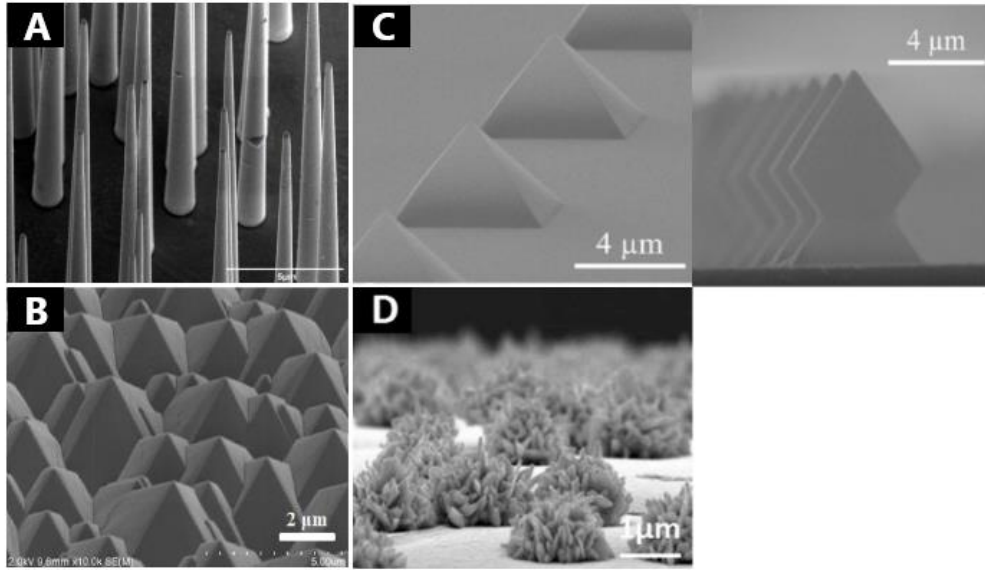


Figura 5. Imágenes de las microestructuras explicadas en la Tabla 1. Estructura con forma de (a) Aguja en forma de cono, (b) ojo compuesto, (c) pirámide y (d) flor.
Adaptada de [33]–[36]

1.3 Método computacional FDTD

El estudio de la amplificación de campo electromagnético producido por el haz de luz incidente sobre los sustratos SERS se puede realizar aplicando herramientas numéricas como es el método de Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD, *finite-difference time-domain*). Este método consiste en el cálculo de la evolución del campo electromagnético en función del tiempo. Este método se basa en la resolución numérica de las cuatro ecuaciones de Maxwell, que se enfocan en el mecanismo electromagnético [37].

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\nabla \times E \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -\nabla \times \frac{J}{\epsilon} + (\mu\epsilon)^{-1} \nabla \times B \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (\text{Ec. 4})$$

donde E y B son los campos eléctrico y magnético, respectivamente, y ϵ y μ permitividad y permeabilidad, respectivamente. La ecuación 1 corresponde con

la Ley de Faraday, la ecuación 2 con la Ley de Ampere, la ecuación 3 con la Ley de Gauss y la ecuación 4 con Ley de Gauss para el campo magnético [38].

En FDTD cada componente del campo se resuelve en una celda cúbica de carácter espacial y temporal llamada Celda de Yee, en la cual el componente eléctrico se ubica en los bordes y el componente magnético en las caras [37].

Las simulaciones computacionales mediante el método FDTD en el dominio del tiempo se llevan a cabo mediante el software comercial Lumerical (Lumerical Solutions Inc, Ansys).

1.4 Objetivo y alcance

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la amplificación del campo electromagnético producido sobre sustratos SERS basados en micro-pirámides recubiertas de distintos metales plasmónicos (Au, Ag y Cu). En este estudio, se optimizará tanto la longitud de la base como el grosor del recubrimiento de dichos metales para alcanzar la máxima amplificación de la señal.

Para el estudio de la amplificación del campo se utilizará el software comercial Lumerical (Lumerical Solutions Inc. Ansys) con el fin de realizar simulaciones mediante el método FDTD.

De este modo, se han establecido una serie de objetivos específicos a alcanzar, los cuales son:

- Estudio bibliográfico de sustratos SERS basados en microestructuras.
- Simular mediante el método FDTD una micro-pirámide variando el metal plasmónico del recubrimiento (Ag, Au y Cu), el espesor y la longitud de la base del mismo.
- Análisis y comparación de los resultados obtenidos y establecimiento de conclusiones.

2. SISTEMA EXPERIMENTAL

La micro-pirámide estudiada en este trabajo tiene $2\ \mu\text{m}$ de arista de la base cuadrada y $1,4\ \mu\text{m}$ de altura (Figura 6). La pirámide es de polimetilmetacrilato (PMMA) recubierta en su parte superior por el metal plasmónico (Ag, Au o Cu) (Figura 6). Respecto a las dimensiones del recubrimiento, se irá variando la medida de la arista de la base entre 500 y 1000 nm y su espesor entre 40 y 100 nm.

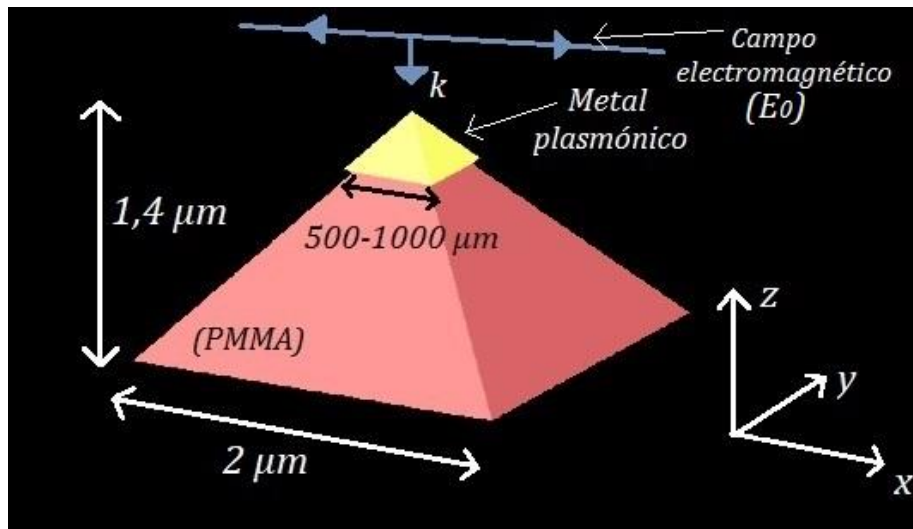


Figura 6. Características de la micro-pirámide diseñada en el programa Lumerical. El color rosa representa el PMMA, el amarillo el recubrimiento metálico y la fuente de excitación está representada en color azul, donde k es la dirección de propagación.

Todas las simulaciones de este trabajo se han realizado en 3D. La fuente de excitación que inyecta luz en la región de simulación es una onda plana paralela al eje x y perpendicular al eje y (Figura 6). La longitud de onda de excitación estudiada va desde 500 nm a 950 nm, aunque posteriormente nos centraremos en estudiar los resultados en longitudes de onda de 633 nm y 785 nm ya que son los láseres disponibles en el equipo Raman de nuestro laboratorio.

Las dimensiones de la celda de simulación en el eje x , y y z son de $2,2\ \mu\text{m}$, $2,2\ \mu\text{m}$ y $6,5\ \mu\text{m}$ respectivamente y las condiciones de contorno de la misma son PML (*perfectly matched layer*) para los tres ejes (Figura 7). Esto significa que absorben toda la luz incidente y no permiten que la luz reflejada rebote en los márgenes de la celda. Respecto al mallado, se optimizó para obtener finalmente unas dimensiones en los ejes x , y y z de 3 nm.

Los índices de refracción del Au y Cu se han obtenido de los tabulados en CRC [39], para Ag los tabulados por Palik para el rango de longitudes de onda de 0-2 μm [40] y para el PMMA se ha obtenido del trabajo de Takeshita y cols. [41].

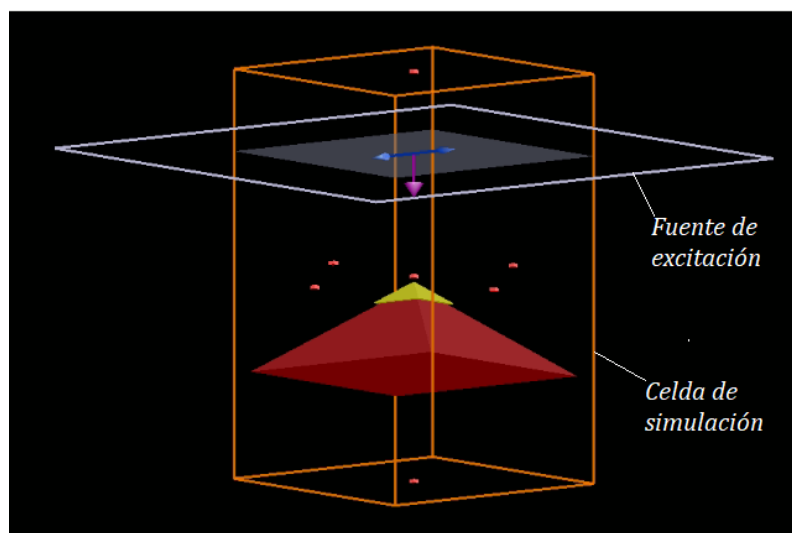


Figura 7. Ilustración de Lumerical donde se representa la micro-pirámide, la celda de simulación en color naranja y la fuente de excitación en color azul.

Para el estudio de la amplificación del campo electromagnético se colocaron una serie de monitores denominados “*Monitor field domain*” para que posteriormente mostraran los resultados obtenidos y ver con que dimensiones y metales se obtiene la mayor amplificación del campo electromagnético. Estos monitores nos permiten obtener tanto gráficas del valor de la amplificación del campo respecto a la longitud de onda, como imágenes de la distribución del campo sobre los planos x - y , x - z e y - z , mostrando la amplificación a una determinada longitud de onda. Se dispusieron tres monitores de tipo plano, uno vertical en el plano x - z paralelo a la polarización del campo, un segundo vertical en el plano y - z perpendicular a la polarización y un último plano horizontal en el plano x - y ; dos monitores lineales en la arista de la base del recubrimiento metálico, uno a lo largo del eje x y otro a lo largo del eje y ; y, por último, un monitor en la punta superior de la pirámide (Figura 8). Además, se colocó un monitor de índice de refracción denominado “*Index monitor*”, el cual devuelve el perfil del índice de refracción y se usa para comprobar la estructura simulada.

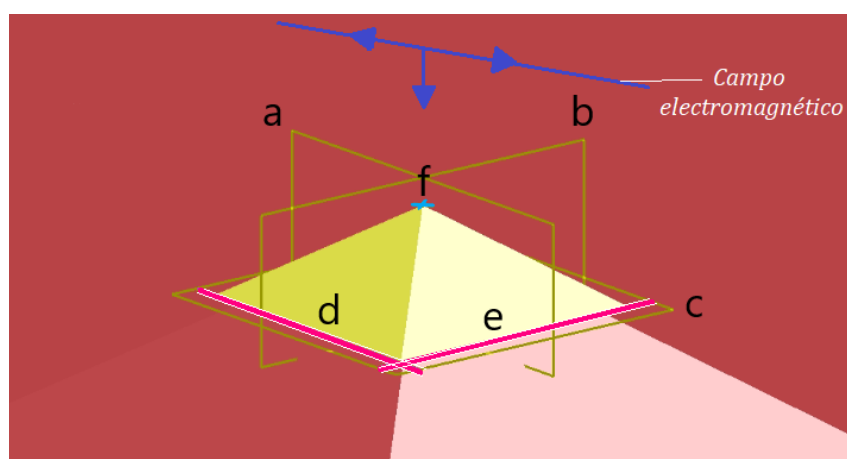


Figura 8. Ilustración de Lumerical del recubrimiento de la micro-pirámide con (a) monitor en el plano vertical x - z paralelo a la polarización, (b) monitor en el plano vertical y - z perpendicular a la polarización, (c) monitor en el plano horizontal x - y , (d) monitor lineal en la base del recubrimiento en el eje x , (e) monitor lineal en la base del recubrimiento en el eje y , (f) monitor de tipo punto en la punta superior.

En la Tabla 2 se muestra los valores de parámetros variados en las distintas simulaciones, longitud de la base, espesor del metal, y tipo de metal.

Tabla 2. Parámetros de las simulaciones realizadas.

Longitud de la base (nm)	Espesor del metal (nm)	Metal plasmónico
450	40,70,100	Oro
500	40, 70, 100	Oro
550	40,70,100	Oro
600	40, 70, 100	Oro
650	40,70,100	Oro
700	40, 70, 100	Oro
800	40, 70, 100	Oro
900	40	Oro
1000	40	Oro
800	100	Plata
800	100	Cobre

3. RESULTADOS

3.1 Optimización del mallado.

Para el estudio de las dimensiones del mallado, se realizaron cuatro simulaciones para un tamaño de base del recubrimiento de 500 nm usando el oro como metal plasmónico. Las dimensiones del mallado fueron de 0,5 nm, 1,5 nm, 3 nm y 4 nm.

Una vez realizadas las simulaciones se observó que con el mallado de 4 nm las imágenes obtenidas se mostraban borrosas y no se apreciaban bien los detalles. Con los mallados de 0,5, 1,5 y 3 nm en cambio, los resultados se mostraban más claros y definidos. En la Figura 9 se muestra las imágenes de la distribución del campo eléctrico en el plano x-y obtenidas tras la simulación para una longitud de onda de 785 nm, un tamaño de la base del recubrimiento de 500 nm y un espesor de 40 nm. En las imágenes se observa la similitud de resultados en los mallados de 0,5, 1,5 y 3 nm y una clara disminución de la amplificación en el mallado de 4 nm. En la Figura 10 se muestra una gráfica de la evolución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) a lo largo de la longitud de onda comprendida entre 500 y 950 nm, se observa que los mallados de 0,5, 1,5 y 3 nm tienen los mismos valores a diferencia del mallado de 4 nm en el que estos son inferiores.

Por lo tanto, podemos considerar que los resultados para estas tres dimensiones fueron muy similares tanto en la distribución del campo sobre los planos estudiados (Figura 9) como en las gráficas del valor de la amplificación del campo respecto a la longitud de onda (Figura 10). Considerando que el tiempo de simulación aumenta conforme disminuye el tamaño del mallado, se elige el mallado de 3 nm por tener un menor tiempo de simulación (1 hora, frente a 2 y 5 horas para las dimensiones de 1,5 y 0,5 nm respectivamente).

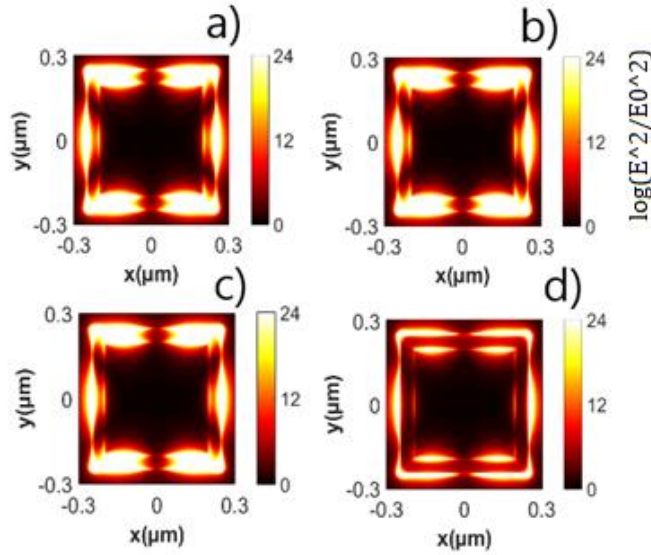


Figura 9. Pirámide con recubrimiento de Au de espesor 40 nm y longitud de la base 500 nm. Imagen de la distribución del campo en el plano horizontal x-y para $\lambda = 785$ nm y mallado de (a) 0,5 nm (b) 1,5 nm (c) 3 nm y (d) 4 nm

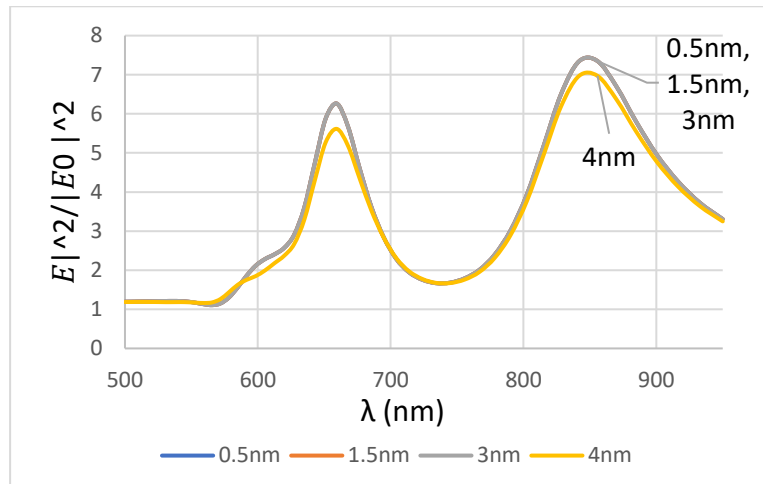


Figura 10. Evolución de $|E|^2/|E_0|^2$ frente a la longitud de onda para una longitud de la base de 500 nm de oro en el monitor lineal y y con mallados de 0,5, 1,5, 3 y 4 nm.

3.2 Optimización de la visualización de los resultados

En primer lugar, realizamos un estudio para conocer donde se producían las máximas amplificaciones del campo y de que monitores podíamos extraer la información que necesitábamos. Para este estudio se realizaron simulaciones con un espesor de oro de 40 nm para las longitudes de la base de la pirámide del recubrimiento de 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 nm.

La Figura 11 muestra las distribución del campo electrico para las longitudes de onda de 633 nm y 785 nm, que se corresponden con las longitudes de los

lasers disponibles en el equipo experimental. Se puede observar que en el plano x-z se produce una mayor amplificación del campo, puesto que al estar paralelo a la fuente de excitación el campo puede interactuar mejor con la base de la pirámide y resonar en ella, mientras que el plano y-z al estar perpendicular produce una menor amplificación. Los planos x-z e y-z también muestran que la mayor amplificación se produce en la base del recubrimiento, y esto viene confirmado por las imágenes del plano xy situado sobre la base, en las que hay un notable aumento de la amplificación con respecto a los otros planos.

Si comparamos los resultados en la longitud de onda de 633 nm y en la de 785 nm se aprecia una diferencia en la intensidad del campo, se produce una mayor amplificación para la longitud de onda de 785 nm con respecto a la de 633 nm. Por esta razón, y también debido a que éste laser menos energético es con el que se trabaja habitualmente en el laboratorio para evitar descomposición de las moléculas a estudio, a partir de aquí nos centraremos en el análisis de los resultados para la longitud de onda de 785 nm.

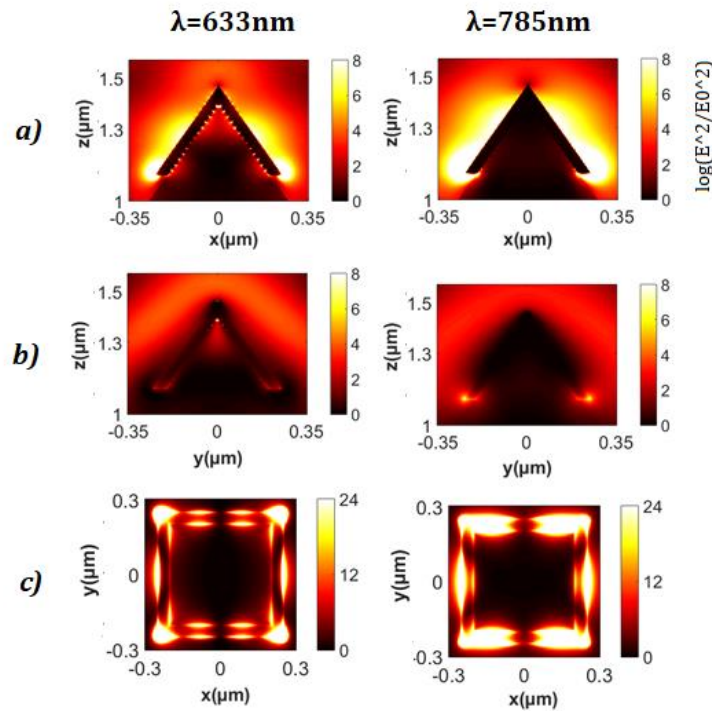


Figura 11. Distribución del campo eléctrico para la pirámide con recubrimiento de oro, de longitud de la base 500 nm y espesor 40 nm para $\lambda=633$ nm y $\lambda=785$ nm en (a) el plano x-z, (b) plano y-z y (c) plano x-y. La escala elegida para el plano x-y es tres veces mayor a las de los planos x-z y y-z, se dispuso así para ver con claridad todas las imágenes.

A continuación, se analizaron las gráficas de amplificación media del campo con respecto a la longitud de onda de los monitores lineares x e y situados en la base de la pirámide del recubrimiento y el monitor de tipo punto situado en la punta superior de la pirámide. La Figura 12 muestra esta evolución de la amplificación del campo en el rango de longitudes de 500 a 950 nm para los monitores lineares x e y y el monitor de tipo punto. Podemos observar que la amplificación del campo sigue la misma tendencia en ambas bases x e y de la pirámide, dos máximos de absorción uno centrado entorno a 650 nm y otro desplazado a los rojos, 800-900 nm. Estos resultados nos indican que la pirámide se comporta como un único resonador. Un resonador óptico, también denominado antena óptica, mejora la eficiencia de captación de radiación óptica, proveniente de la fuente de excitación, para convertirla en energía localizada [42][43].

Al tener la misma tendencia en ambas bases x e y, y teniendo en cuenta que el linear del eje y alcanza mayores valores de amplificación del campo electromagético en las longitudes de onda de interés, a partir de ahora se analizará solo este monitor.

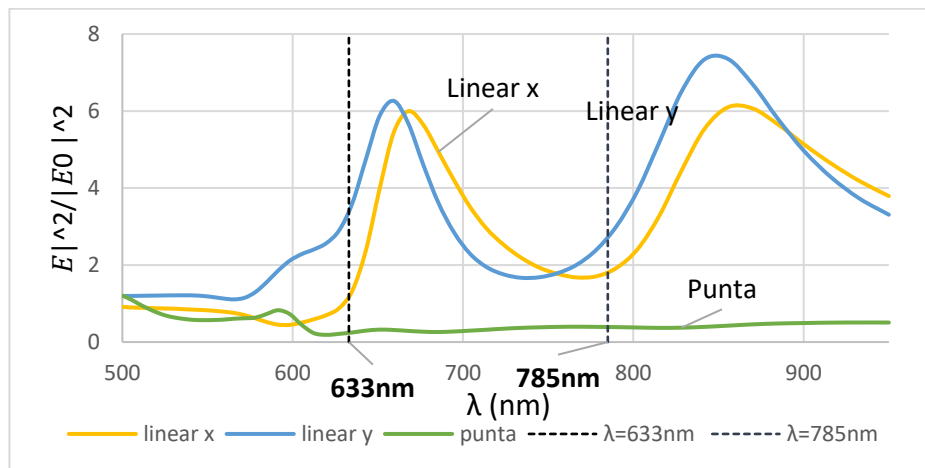


Figura 12. Evolución de la amplificación del campo ($|E|^2/|E_0|^2$) frente a la longitud de onda en los monitores lineares x e y situados en la base de la pirámide y el monitor tipo punto situado en la punta de la pirámide para una longitud de la base de 500 nm, y un espesor de 40 nm de oro.

Además, como ya nos indicaban los resultados de distribución del campo (Figura 11), los valores de la amplificación en la punta son despreciables

comparados con los valores de los monitores lineares de la base de la pirámide (Figura 12), por tanto, no se mostrará más información sobre este monitor.

En resumen, a partir de este punto, estudiaremos el efecto de la amplificación del campo con las imágenes de los planos x - z y x - y y con la gráfica del linear y , ya que es donde se produce el valor más alto de la amplificación puesto que es el perpendicular a la excitación del campo.

3.3 Optimización de la longitud de la base del recubrimiento.

Para el estudio de la dependencia de la amplificación del campo eléctrico con la longitud de la base de la pirámide del recubrimiento se realizaron simulaciones con un espesor de oro de 40 nm para las longitudes de la base de la pirámide de 450 a 1000 nm.

En la Figura 13 se encuentran las imágenes de la distribución del campo en los planos x - z y x - y para una longitud de onda de 785 nm. Podemos observar que en el plano x - z , la amplificación del campo se concentra en las puntas inferiores del recubrimiento, lo que corresponde con las aristas de la base de la pirámide del recubrimiento, y a lo largo de la superficie lateral del recubrimiento también se aprecia una notable amplificación. Respecto al plano x - y , las longitudes de 800 nm, 900 nm y 1000 nm presentan una amplificación muy baja con respecto al resto. Las longitudes de 450 nm y 500 nm son las que producen los mayores valores en la base del recubrimiento.

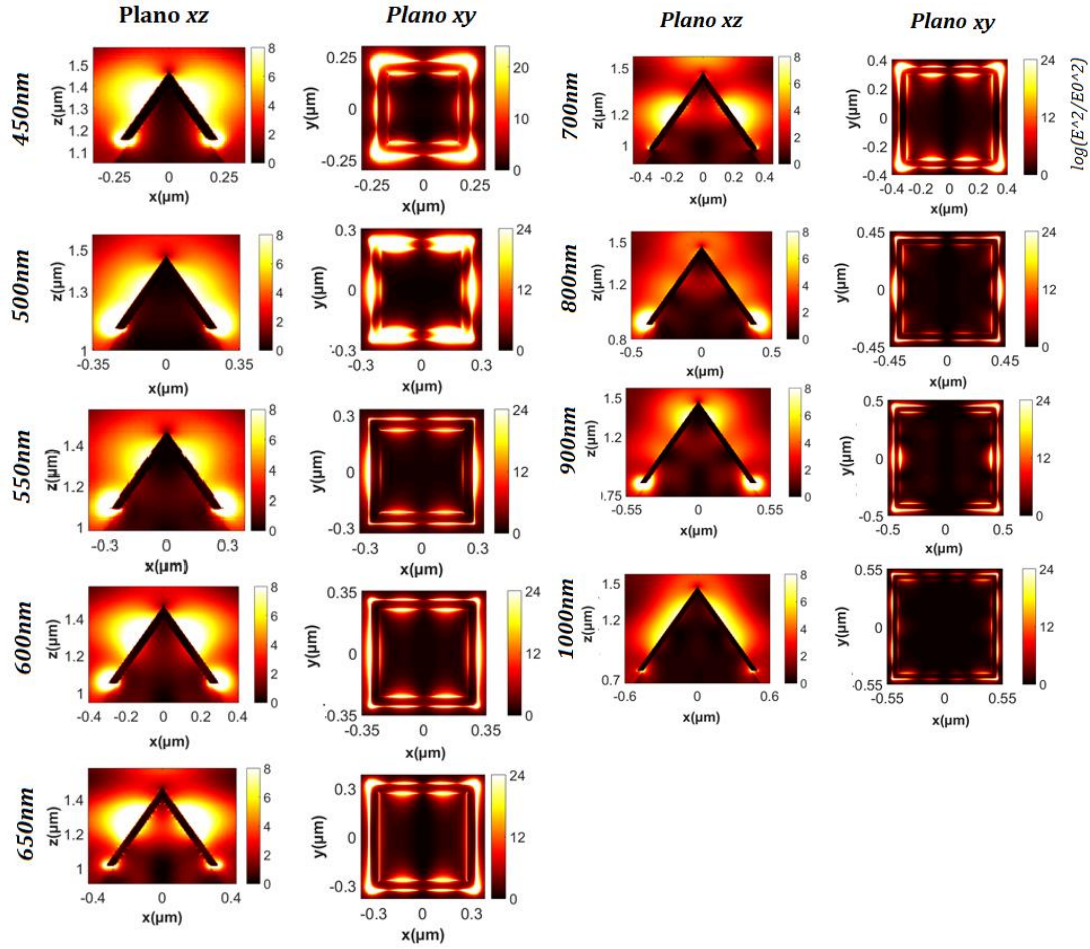


Figura 13. Distribución del campo eléctrico en los planos x-z y x-y para longitudes de la base comprendidas entre 450 nm y 1000 nm para $\lambda=785$ nm. Las imágenes obtenidas pueden parecer de distintos espesores ya que las dimensiones de los monitores para cada longitud varían, pero todas las simulaciones se realizaron con espesor 40 nm. La escala elegida para el plano x-y es tres veces mayor a las de los planos x-z y y-z, se dispuso así para ver con claridad todas las imágenes.

Para estudiar la amplificación en el monitor linear y, al tener numerosas longitudes de base, comenzaremos analizando los datos simulados en primer lugar, cuyas longitudes de la base son 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 nm. En la Figura 14 se muestra la evolución de los valores de la amplificación del campo con respecto a la longitud de onda en el monitor linear y. Se observa que la base de 800 nm (Figura 14a) es la que tiene claramente el mayor valor de amplificación, ($E^2/E_0^2 = 53$), con un pico de resonancia en torno a 875nm. Esta resonancia óptica está relacionada con las dimensiones totales de la pirámide de base total 2 μm y altura total 1,4 μm . Precisamente el valor de 800 nm es intermedio a estas dos dimensiones y en el siguiente apartado veremos como

este pico de resonancia a 875 nm se puede modular y desplazar hacia otras longitudes de onda variando el espesor de la capa metálica.

También podemos observar tanto en la Figura 13 como en la figura 14 que la amplificación del campo en las longitudes de la base de la pirámide de 900 y 1000 nm es notablemente inferior al resto de longitudes estudiadas, por lo que se descartaron estas longitudes como óptimas para la futura fabricación.

Para el espesor de 40 nm estudiado en este apartado y centrándonos en la longitud de onda de 785 nm la mayor amplificación ($E^2/E_0^2 = 5,5$), se produce para la base de 700 nm, esta amplificación es similar a la de la base de 800 nm. Tanto a la derecha como a la izquierda de la longitud de onda de excitación de 785 nm encontramos dos resonancias, las obtenidas por las bases de la pirámide de 600 nm y 500 nm, con valores de amplificación mayores a los obtenidos por la base de 700 nm. También se aprecia que conforme aumenta la longitud de la base, el valor de la amplificación en los picos de resonancia disminuye, la intensidad de la resonancia disminuye, probablemente porque sus resonancias más intensas se han desplazado hacia mayores longitudes de onda, hacia los rojos, zona no estudiada en este trabajo.

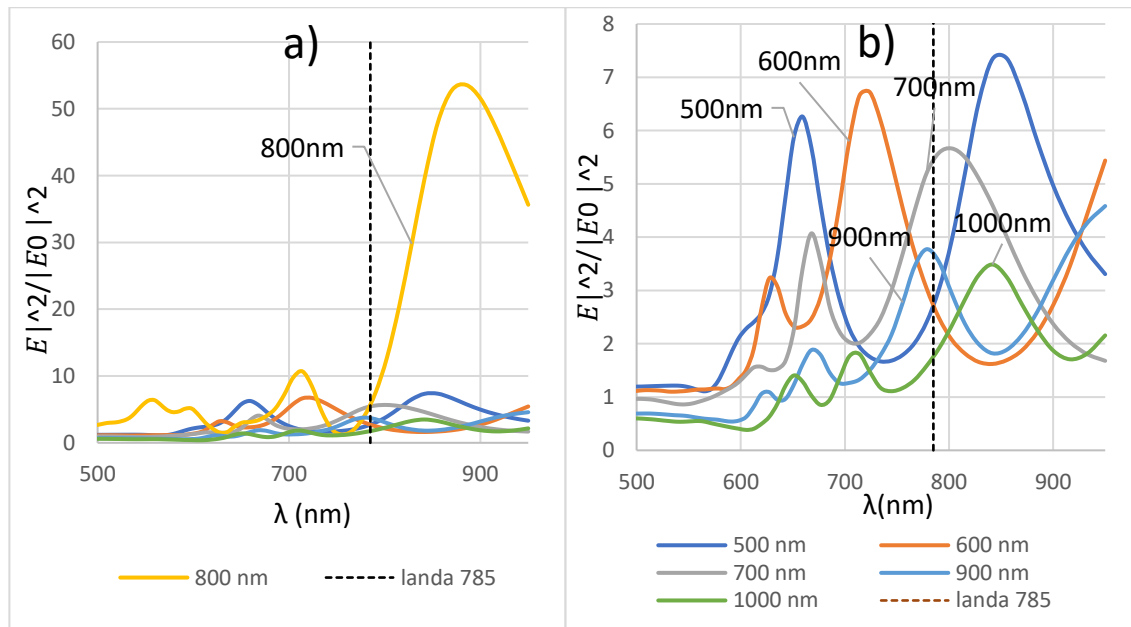


Figura 14. Evolución de $|E|^2/|E_0|^2$ frente a la longitud de onda para una longitud de la base de 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 nm de oro de espesor 40nm en el monitor linear X. (a) Gráfica completa (b) gráfica aumentada en la que se ha eliminado la longitud de 800 nm para apreciar las longitudes 500, 600, 700, 900 y 1000 nm.

Si desplazamos en el eje y de la gráfica estas absorbancias podemos analizar más en detalle las resonancias, representadas por los picos máximos

(Figura 15a). Podemos observar que las resonancias se van desplazando hacia mayores longitudes de onda, es decir, hacia los infrarrojos, conforme aumenta la longitud de la base del recubrimiento de la pirámide.

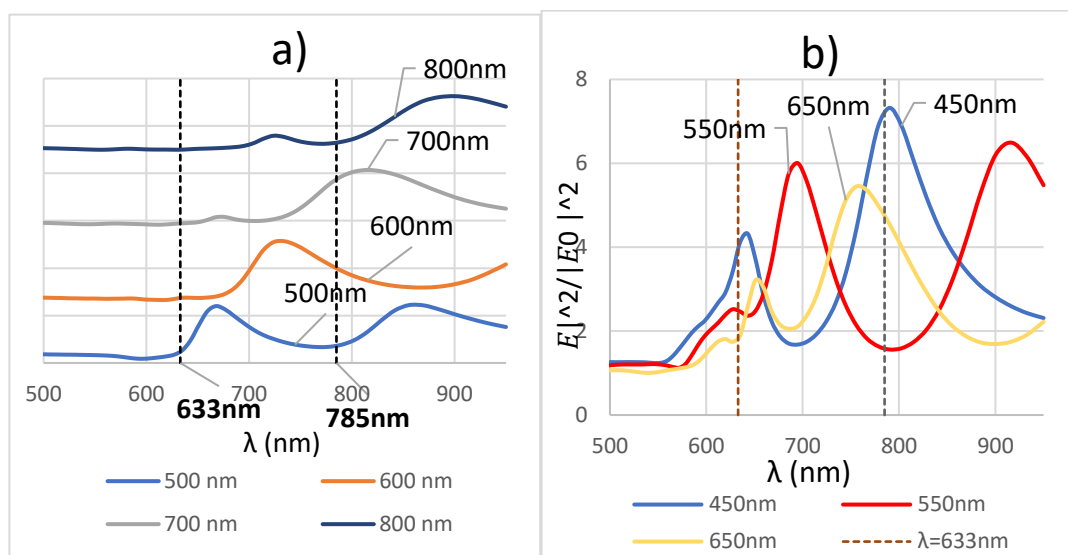


Figura 15. (a) Evolución de $|E|^2/|E_0|^2$ frente a la longitud de onda para un recubrimiento de oro de espesor 40 nm y longitudes de la base de 500, 600, 700 y 800 nm. Los espectros se han desplazado en y para su mejor visualización. (b) Evolución de $|E|^2/|E_0|^2$ frente a la longitud de onda para un recubrimiento de oro de espesor 40 nm longitud de la base 450, 550 y 650 nm en el monitor linear y.

En un estudio más exhaustivo se estudió también la amplificación del campo para las longitudes de la base 450, 550 y 650 nm, incluidas en la Figura 15b. De esta figura se deduce que la longitud de la base del recubrimiento óptima para un espesor de 40 nm de oro es de 450 nm, ya que su resonancia en la cual tiene el valor máximo de amplificación coincide con la longitud de onda de excitación de 785 nm, el laser del que se dispone en el laboratorio.

En resumen, teniendo en cuenta que con la longitud de la base del recubrimiento de 800 nm se alcanzan los valores de amplificación más altos, estudiaremos distintos grosores del recubrimiento para esta longitud de la base con el objetivo de desplazar la resonancia hacia menores longitudes de onda para intentar coincidir con los 785 nm de la longitud de onda de excitación del láser.

3.3 Optimización del espesor del recubrimiento.

Se estudiaron para la longitud de la base del recubrimiento de 800 nm los espesores de 40, 70 y 100 nm de oro para analizar si en alguno de estos tiene su máxima resonancia a la longitud de onda de 785 nm. En la Figura 16 están representadas las imágenes de la distribución del campo para una longitud de onda de 785 nm en los planos x-z y x-y para espesores de 40, 70 y 100 nm. Se aprecia notablemente en las imágenes del plano x-y que a mayor espesor mayor es la amplificación del campo. En todos los casos la máxima amplificación se observa en la parte inferior de la pirámide coincidiendo con las aristas de la base.

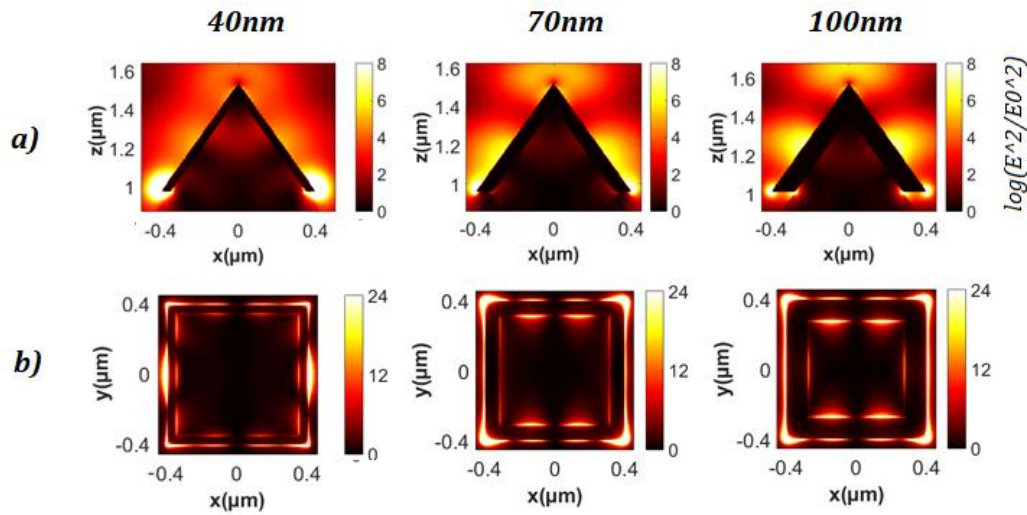


Figura 16. Distribución del campo eléctrico para un recubrimiento de oro de base 800 nm y espesores 40, 70 y 100 nm para $\lambda=785$ nm en (a) plano x-z, (b) plano x-y. La escala elegida para el plano x-y es tres veces mayor a las del plano x-z, se dispuso así para ver con claridad todas las imágenes.

La Figura 17 representa la evolución de la amplificación del campo respecto a la longitud de onda en el linear y para los tres espesores. Se observa que el espesor 100 nm de oro tiene su resonancia centrada en la longitud de onda 785 nm y corresponde con el mayor valor de amplificación. En conclusión, podemos decir que el máximo de absorción se desplaza hacia los ultravioleta al aumentar el espesor del recubrimiento.

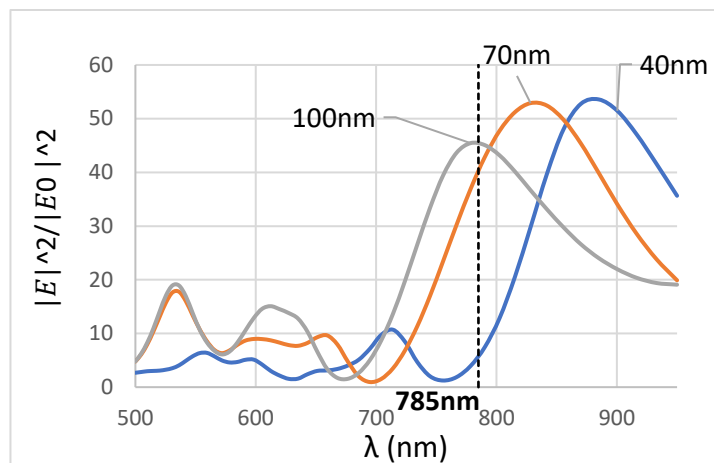


Figura 17. Evolución de $|E|^2/|E_0|^2$ frente a la longitud de onda para una longitud de la base de 800 nm de oro para espesores 40, 70 y 100 nm en el monitor linear y.

En la Figura 18 se han recopilado los valores de amplificación media a una longitud de onda de 785 nm para los espesores 40, 70 y 100 nm del monitor linear y. Se observa que el valor de la amplificación aumenta conforme lo hace el espesor del recubrimiento metálico y se aprecia una notable diferencia entre el espesor de 40 nm y los de 70 y 100 nm. Para concluir este apartado, elegimos el espesor de 100 nm para el estudio con otros metales ya que ofrece el mayor valor de amplificación.

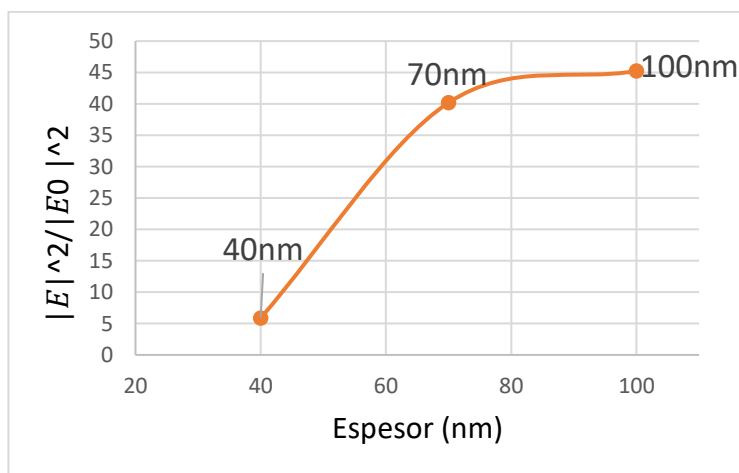


Figura 18. Evolución de $|E|^2/|E_0|^2$ frente al espesor del recubrimiento de oro para una longitud de la base de 800 nm para $\lambda=785$ nm en el monitor linear y.

3.4 Optimización del metal plasmónico.

Una vez optimizada la medida de la base del recubrimiento y el espesor para el cual se produce una mayor amplificación del campo eléctrico se estudia qué metal plasmónico es el más adecuado entre los ya mencionados, oro, plata y cobre. Para ello se realizaron simulaciones con plata y cobre, en las cuales se mantuvo constante la base del recubrimiento, 800 nm, y el espesor en 100 nm.

En la Figura 19 se muestran los resultados de la distribución del campo en los planos x - z y x - y para los tres metales plasmónicos estudiados. Las diferencias entre los tres metales plasmónicos son causadas por sus índices de refracción; el pico de resonancia del plasmón se desplaza dependiendo de su valor. A mayor índice de refracción el plasmón irá desplazándose hacia longitudes de ondas mayores, es decir, hacia los infrarrojos mientras que a menores índices de refracción el plasmón se irá desplazando hacia menores longitudes de onda, hacia los ultravioleta [44] [45]. En nuestro caso, no se aprecian estas diferencias en las imágenes de distribución de campo (Figura 19), por ello lo estudiaremos en la gráfica de la evolución de la amplificación respecto a la longitud de onda (Figura 20). Observando la evolución del campo eléctrico en esta Figura 20 con respecto a la longitud de onda llegamos a la conclusión de que el oro es el metal que mayor amplificación del campo produce y su resonancia coincide con la longitud de onda de 785 nm.

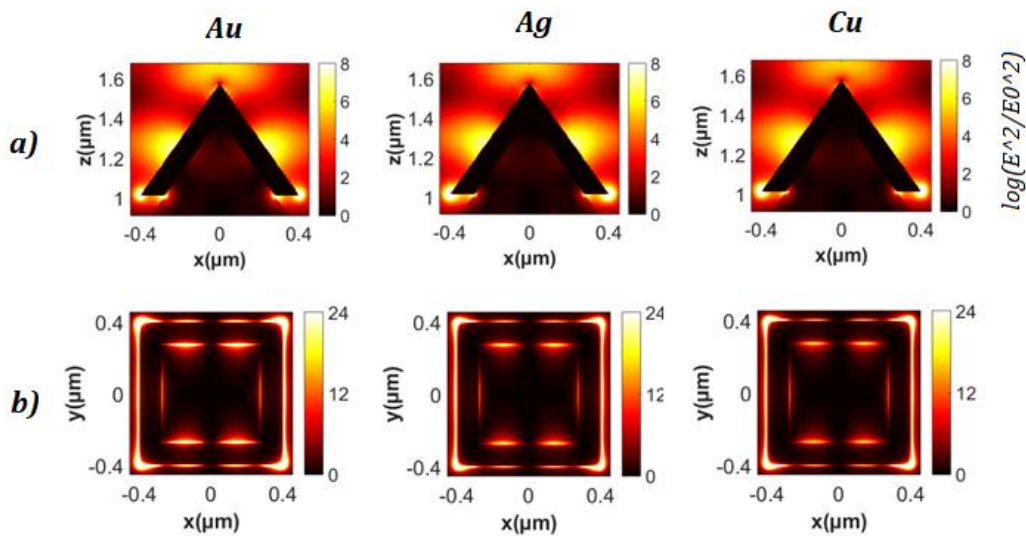


Figura 19. Distribución del campo eléctrico para un recubrimiento de oro, plata y cobre de base 800nm y espesor 100nm en (a) plano x - z , (b) plano x - y .

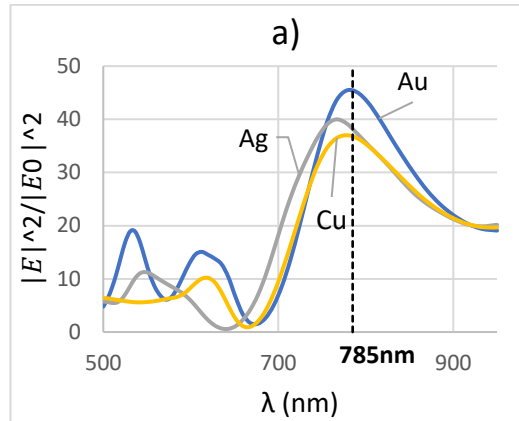


Figura 20. Evolución de $|E|^2/|E_0|^2$ frente a la longitud de onda para una longitud de la base de la pirámide del recubrimiento de 800 nm y un espesor de 100 nm de oro, plata y cobre en el monitor lineal y.

Tras las diferentes optimizaciones podemos concluir que para alcanzar la máxima amplificación excitando con la longitud de onda de 785 nm debemos fabricar sobre la pirámide de PMMA una pirámide de oro de espesor 100 nm y 800 nm de base.

4 CONCLUSIONES

En el transcurso de este trabajo se ha estudiado qué parámetros son los que producen una mayor amplificación del campo eléctrico sobre un sustrato SERS basado en micro-pirámides de PMMA recubiertas en su parte superior por un metal. Se ha analizado la amplificación del campo electromagnético sobre la micro-pirámide en función de la longitud de la base de la pirámide del recubrimiento, espesor y metal plasmónico del recubrimiento.

En el estudio de la longitud de la base del recubrimiento se ha observado que las resonancias se desplazan hacia longitudes de onda mayores, es decir, hacia los infrarrojos, conforme aumenta la longitud de la base.

Respecto al espesor, las resonancias también se desplazan hacia los infrarrojos conforme disminuye el valor del espesor.

En la elección del metal plasmónico, para la base y espesor estudiados el oro es el que produce mayores valores de amplificación del campo ($E^2/E_0^2 = 45$), seguido por la plata ($E^2/E_0^2 = 38$), y el cobre ($E^2/E_0^2 = 36$).

En conclusión, la mayor amplificación del campo, a una longitud de onda de excitación de 785 nm, para las estructuras tipo pirámide con dimensiones definidas en este trabajo, se produce para un recubrimiento de oro de espesor 100 nm y longitud de la base 800 nm.

5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. F. Phillips and L. S. Deshpande, "Repeated low-dose organophosphate DFP exposure leads to the development of depression and cognitive impairment in a rat model of Gulf War Illness," *Neurotoxicology*, vol. 52, pp. 127–133, 2016, doi: 10.1016/j.neuro.2015.11.014.
- [2] A. M. Ploskonka and J. B. DeCoste, "Insight into organophosphate chemical warfare agent simulant hydrolysis in metal-organic frameworks," *J. Hazard. Mater.*, vol. 375, no. April, pp. 191–197, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.044.
- [3] H. Kaur, D. K. K. Randhawa, M. Khosla, and R. K. Sarin, "First principles study of sarin nerve gas adsorption on graphene nanoribbon with single molecule resolution," *Mater. Today Proc.*, vol. 28, pp. 1985–1989, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.574.
- [4] C. F. Poole and S. N. Atapattu, "Determination of physicochemical properties of ionic liquids by gas chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1644, p. 461964, 2021, doi: 10.1016/j.chroma.2021.461964.
- [5] C. Grasshoff, H. Thiermann, T. Gillessen, T. Zilker, and L. Szinicz, "Internal standard high-performance liquid chromatography method for the determination of obidoxime in urine of organophosphate-poisoned patients," *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.*, vol. 753, no. 2, pp. 203–208, 2001, doi: 10.1016/S0378-4347(00)00543-0.
- [6] S. L. Liu, H. Zhang, X. H. Hu, Y. L. Qiu, Z. L. Zhu, and J. F. Zhao, "Analysis of Organophosphate Esters in Sediment Samples Using Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry," *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 44, no. 2, pp. 192–197, 2016, doi: 10.1016/S1872-2040(16)60904-0.
- [7] M. López-García, R. Romero-González, and A. Garrido Frenich, "Monitoring of organophosphate and pyrethroid metabolites in human urine samples by an automated method (TurboFlow™) coupled to ultra-high performance liquid chromatography-Orbitrap mass spectrometry," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 173, pp. 31–39, 2019, doi: 10.1016/j.jpba.2019.05.018.
- [8] H. Chen *et al.*, "Nanomaterials as optical sensors for application in rapid detection of food contaminants, quality and authenticity," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 329, no. November 2020, p. 129135, 2021, doi: 10.1016/j.snb.2020.129135.
- [9] L. Yao, L. Ouyang, J. Lv, P. Dai, and L. Zhu, "Rapid and sensitive SERS detection of food contaminants by using nano-Ag aggregates with controllable hydrophobicity," *Microchem. J.*, vol. 166, no. November 2020, p. 106221, 2021, doi: 10.1016/j.microc.2021.106221.
- [10] M. Chen *et al.*, "2D materials: Excellent substrates for surface-enhanced Raman scattering (SERS) in chemical sensing and biosensing," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 130, p. 115983, 2020, doi: 10.1016/j.trac.2020.115983.
- [11] M. Fan, G. F. S. Andrade, and A. G. Brolo, "A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1097, pp. 1–29, 2020, doi: 10.1016/j.aca.2019.11.049.
- [12] "What is Raman Spectroscopy? | Raman Spectroscopy Principle." <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/> (accessed May 04, 2021).
- [13] X. Wang *et al.*, "Hybrid surface plasmon effect and SERS characterization in a heterogeneous composite structure of Au nano-array and Ag film," *Results Phys.*, vol. 17, no. April, p. 103175, 2020, doi: 10.1016/j.rinp.2020.103175.
- [14] Q. Chu *et al.*, "Surface plasmon resonance induced charge transfer effect on the Ag-ZnSe-PATP system," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*,

- vol. 248, p. 119167, 2021, doi: 10.1016/j.saa.2020.119167.
- [15] J. Langer *et al.*, "Present and future of surface-enhanced Raman scattering," *ACS Nano*, vol. 14, no. 1, pp. 28–117, 2020, doi: 10.1021/acsnano.9b04224.
 - [16] T. Itoh, K. I. Yoshida, H. Tamaru, V. Biju, and M. Ishikawa, "Experimental demonstration of the electromagnetic mechanism underlying surface enhanced Raman scattering using single nanoparticle spectroscopy," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 219, no. 2–3, pp. 167–179, 2011, doi: 10.1016/j.jphotochem.2011.03.001.
 - [17] J. Ma *et al.*, "An overview on molecular imprinted polymers combined with surface-enhanced Raman spectroscopy chemical sensors toward analytical applications," *Talanta*, vol. 225, no. September 2020, p. 122031, 2021, doi: 10.1016/j.talanta.2020.122031.
 - [18] H. O. Chu, S. Song, C. Li, and D. Gibson, "Surface enhanced Raman scattering substrates made by oblique angle deposition: Methods and applications," *Coatings*, vol. 7, no. 2, 2017, doi: 10.3390/coatings7020026.
 - [19] J. Ji, Z. Li, W. Sun, and H. Wang, "ITO induced tunability of surface plasmon resonance of tin thin film," *Chem. Phys.*, vol. 540, no. June 2020, p. 111015, 2021, doi: 10.1016/j.chemphys.2020.111015.
 - [20] F. Bertó-Roselló, E. Xifré-Pérez, J. Ferré-Borrull, and L. F. Marsal, "3D-FDTD modelling of optical biosensing based on gold-coated nanoporous anodic alumina," *Results Phys.*, vol. 11, no. November, pp. 1008–1014, 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.10.067.
 - [21] T. P. Araujo, J. Quiroz, E. C. M. Barbosa, and P. H. C. Camargo, "Understanding plasmonic catalysis with controlled nanomaterials based on catalytic and plasmonic metals," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 39, pp. 110–122, 2019, doi: 10.1016/j.cocis.2019.01.014.
 - [22] C. Fan, Q. Kong, and M. Shen, "Guided modes of surface plasmon polaritons in linear dielectric–metal–nonlinear dielectric waveguide," *Optik (Stuttg.)*, vol. 174, no. August, pp. 216–220, 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.08.080.
 - [23] M. Jahn *et al.*, "Plasmonic nanostructures for surface enhanced spectroscopic methods," *Analyst*, vol. 141, no. 3, pp. 756–793, 2016, doi: 10.1039/c5an02057c.
 - [24] Á. I. López-Lorente, "Recent developments on gold nanostructures for surface enhanced Raman spectroscopy: Particle shape, substrates and analytical applications. A review," *Anal. Chim. Acta*, no. xxxx, p. 338474, 2021, doi: 10.1016/j.aca.2021.338474.
 - [25] X. Y. Zhou *et al.*, "Study of the correlation of plasma resonance and the refractive index to dielectric dispersion in the complex plane," *J. Opt. Soc. Korea*, vol. 17, no. 1, pp. 27–32, 2013, doi: 10.3807/JOSK.2013.17.1.027.
 - [26] L. Tao, S. Deng, H. Gao, H. Lv, X. Wen, and M. Li, "Experimental investigation of the dielectric constants of thin noble metallic films using a surface plasmon resonance sensor," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 5, 2020, doi: 10.3390/s20051505.
 - [27] S. Cong, X. Liu, Y. Jiang, W. Zhang, and Z. Zhao, "Surface Enhanced Raman Scattering Revealed by Interfacial Charge-Transfer Transitions," *Innov. States*, vol. 1, no. 3, p. 100051, 2020, doi: 10.1016/j.xinn.2020.100051.
 - [28] M. Guo, M. Liu, W. Zhao, Y. Xia, W. Huang, and Z. Li, "Rapid fabrication of SERS substrate and superhydrophobic surface with different micro/nano-structures by electrochemical shaping of smooth Cu surface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 1277–1284, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.162.
 - [29] C. Puente, M. Sánchez-Domínguez, C. L. Brosseau, and I. López, "Silver-chitosan and gold-chitosan substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Effect of nanoparticle morphology on SERS performance," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 260, no. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.124107.

- [30] I. Haidar, A. Day, U. Martino, A. Chevillot-Biraud, N. Félidj, and L. Boubekeur-Lecaque, "Bottom-up assembly of Au@Ag plasmonic nanocrystals: Issues to be addressed to achieve a good SERS substrate," *Appl. Mater. Today*, vol. 15, pp. 462–471, 2019, doi: 10.1016/j.apmt.2019.02.015.
- [31] M. C. García and F. Quiroz, "Nanostructured polymers," in *Nanobiomaterials: Nanostructured Materials for Biomedical Applications*, Elsevier Inc., 2018, pp. 339–356.
- [32] X. Fu *et al.*, "A titanium-nickel composite mold with low surface energy for thermal nanoimprint lithography," *Mater. Lett.*, vol. 260, p. 126867, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126867.
- [33] S. Lu, T. You, Y. Gao, N. Yang, C. Zhang, and P. Yin, "Rapid fabrication of three-dimensional flower-like gold microstructures on flexible substrate for SERS applications," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 212, pp. 371–379, 2019, doi: 10.1016/j.saa.2019.01.018.
- [34] Y. Li *et al.*, "Fabrication of an insect-like compound-eye SERS substrate with 3D Ag nano-bowls and its application in optical sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 330, no. September 2020, p. 129357, 2021, doi: 10.1016/j.snb.2020.129357.
- [35] M. Lafuente *et al.*, "Attomolar SERS detection of organophosphorous pesticides using silver mirror-like micro-pyramids as active substrate," *Microchim. Acta*, vol. 187, no. 4, 2020, doi: 10.1007/s00604-020-4216-9.
- [36] S. Cui, C. Tian, Y. Su, J. Tian, and Y. Fu, "Micro-cones Array-Based Plasmonic Metasurface for Sensitive and Enhanced Raman Detection," *Plasmonics*, vol. 15, no. 6, pp. 2003–2009, 2020, doi: 10.1007/s11468-020-01223-6.
- [37] Z. Zeng, Y. Liu, and J. Wei, "Recent advances in surface-enhanced raman spectroscopy (SERS): Finite-difference time-domain (FDTD) method for SERS and sensing applications," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 75, pp. 162–173, 2016, doi: 10.1016/j.trac.2015.06.009.
- [38] H. W. Cheng, Y. Li, and J. Y. Yang, "Investigation of Raman enhancement in hydrothermally roughened SERS-active substrates," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 182, no. 1, pp. 260–262, 2011, doi: 10.1016/j.cpc.2010.07.025.
- [39] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2012.
- [40] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*. 1985.
- [41] M. Takeshita, A. Tanaka, and T. Hatanaka, "Photoreversible refractive index change of [2.2]metacyclophan-1-ene in PMMA film," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 29, no. 5, pp. 499–502, 2007, doi: 10.1016/j.optmat.2005.10.015.
- [42] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, "Optical Antennas," *Adv. Opt. Photonics*, vol. 1, no. 3, p. 438, 2009, doi: 10.1364/aop.1.000438.
- [43] C. Hou *et al.*, "Position sensitivity of optical nano-antenna arrays on optoelectronic devices," *Nano Energy*, vol. 53, no. September, pp. 734–744, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.09.047.
- [44] R. P. Domingues *et al.*, "Thin films composed of metal nanoparticles (Au, Ag, Cu) dispersed in AlN: The influence of composition and thermal annealing on the structure and plasmonic response," *Thin Solid Films*, vol. 676, no. February, pp. 12–25, 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.02.047.
- [45] H. R. Hegde, S. Chidangil, and R. K. Sinha, "Refractive index sensitivity of triangular Ag nanoplates in solution and on glass substrate," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 305, p. 111948, 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.111948.